

JP2683624 B2

L2 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2006 THE THOMSON CORP on STN  
ACCESSION NUMBER: 1990-134488 [18] WPINDEX  
DOC. NO. NON-CPI: N1990-104223  
DOC. NO. CPI: C1990-059032  
TITLE: Carrier for electrophotographic developer - comprises  
core and covering resin layer obtd. by crosslinking acryl  
resin and melamine resin.  
DERWENT CLASS: A89 G08 P84 S06  
PATENT ASSIGNEE(S): (MTAI) MITA IND CO LTD  
COUNTRY COUNT: 1  
PATENT INFORMATION:

| PATENT NO   | KIND | DATE     | WEEK      | LA | PG | MAIN           | IPC |
|-------------|------|----------|-----------|----|----|----------------|-----|
| JP 02079862 | A    | 19900320 | (199018)* |    | 5  |                |     |
| JP 2683624  | B2   | 19971203 | (199802)  |    | 4  | G03G009-113<-- |     |

APPLICATION DETAILS:

| PATENT NO   | KIND | APPLICATION    | DATE     |
|-------------|------|----------------|----------|
| JP 02079862 | A    | JP 1988-233336 | 19880916 |
| JP 2683624  | B2   | JP 1988-233336 | 19880916 |

FILING DETAILS:

| PATENT NO  | KIND              | PATENT NO   |
|------------|-------------------|-------------|
| JP 2683624 | B2 Previous Publ. | JP 02079862 |

PRIORITY APPLN. INFO: JP 1988-233336 19880916  
INT. PATENT CLASSIF.: G03G009-11  
MAIN: G03G009-113  
SECONDARY: G03G009-11; G03G015-08; G03G021-18

BASIC ABSTRACT:

JP 02079862 A UPAB: 19930928  
Carrier for developer comprises core and covering resin layer consisting of resinous component prepd. by crosslinking acryl resin and melamine resin, where the proportion of resin dissolvable in organic solvent in the total covering resin is 2-7 wt.%.

USE/ADVANTAGE - The carrier is used as a component of two-component type developer for electrophotography, electrostatic printing etc. The carrier has good resistance against blocking even if packed in compact container of process unit etc. The carrier also secures stable formation of image and has superior durability and fluidity.

0/0

FILE SEGMENT: CPI EPI GMPI  
FIELD AVAILABILITY: AB  
MANUAL CODES: CPI: A04-F01A; A05-B02; A08-C08; A12-L05C2; G06-G05  
EPI: S06-A04C1



5 1 9 9 7 0 5 1 4 4 0 2 6 8 3 6 2 4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2683624号

(45) 発行日 平成9年(1997)12月3日

(24) 登録日 平成9年(1997)8月15日

| (51) Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I          | 技術表示箇所  |
|---------------------------|-------|--------|--------------|---------|
| G 0 3 G 9/113             |       |        | G 0 3 G 9/10 | 3 5 1   |
| 15/08                     | 1 1 2 |        | 15/08        | 1 1 2   |
|                           | 5 0 7 |        |              | 5 0 7 L |
| 21/18                     |       |        | 15/00        | 5 5 6   |

請求項の数1 (全 4 頁)

|           |                  |           |                     |
|-----------|------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願昭63-233336     | (73) 特許権者 | 999999999           |
| (22) 出願日  | 昭和63年(1988)9月16日 |           | 三田工業株式会社            |
| (65) 公開番号 | 特開平2-79862       |           | 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 |
| (43) 公開日  | 平成2年(1990)3月20日  | (72) 発明者  | 辻 伸行                |
|           |                  |           | 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号  |
|           |                  |           | 三田工業株式会社内           |
|           |                  | (72) 発明者  | 手嶋 孝                |
|           |                  |           | 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号  |
|           |                  |           | 三田工業株式会社内           |
|           |                  | (72) 発明者  | 飯田 智英               |
|           |                  |           | 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号  |
|           |                  |           | 三田工業株式会社内           |
|           |                  | (72) 発明者  | 板倉 隆行               |
|           |                  |           | 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号  |
|           |                  |           | 三田工業株式会社内           |
|           |                  | 審査官       | 井上 彌一               |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロセスユニット

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル樹脂とメラミン樹脂とを架橋した樹脂成分をコア剤に被覆したキャリアを用いたプロセスユニットにおいて、被覆樹脂全体に対して、テトラヒドロフランへの溶出樹脂の割合が2乃至7%であるキャリアを用いた現像剤を使用するプロセスユニット。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は電子写真法、静電印刷法等に使用するプロセスユニットに関し、より詳細には高温高湿下においてもブロッキングを発生せず、耐久性及び長期安定性に優れた現像剤用キャリアを使用したプロセスユニットに関する。

(従来技術及びその問題点)

2

二成分現像剤を用いる電子写真法は、結着樹脂樹脂中に着色剤が分散された着色樹脂粒子であるトナーと磁性キャリアとを混合し、この二成分現像剤を内部に磁石を備えた現像スリーブ上に供給して、この組成物から成る磁気ブラシを形成させ、静電潜像を有する孔導電性物質から成る感光層にこの磁気ブラシを摺擦せしめることにより、トナー像を感光層上に形成させる。トナーは磁性キャリアとの摩擦によって所望の摩擦電荷を所得し、磁気ブラシ上のトナーが感光層上の静電潜像へ静電気力等によって移行して付着し静電潜像の現像が行われる。そして、現像によって得られた感光層上のトナー像は転写紙等の転写材上に転写され、熱または圧力によって転写材上に定着されて画像形成がなされる。

そして、上記磁気キャリアとしてはトナーのスペントの防止、電気抵抗の調整、流動性（攪拌性）の付与等の

3

ために磁性のコア材を樹脂によって被覆した所謂樹脂被覆キャリアが一般的になってきている。そして、被覆樹脂について研究が成され、アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂等の各種樹脂が使用されている。

しかしながら従来の樹脂被覆キャリアは未だ耐久性が乏しいために現像操作の繰り返しとともにコア材より被覆樹脂が剥がれたり、また樹脂が吸湿性を示すために環境によってトナー帯電量が変動するという欠点を有している。そこで、特開昭60-57352号公報、特開昭62-262057号公報にはアクリル系樹脂とメラミン樹脂を架橋した樹脂成分を用いた樹脂被覆キャリアを用いることにより、上記欠点を克服することがなされている。

一方、近年においては複写機等の画像形成装置は設置面積の狭小化にともなう小型化がはかられ、またオフィス用の複写機だけでなく一般の家庭用の複写機が開発されより一層の小型化がなされている。そして、家庭用の複写機においてはメンテナンスフリー化のために感光体として無害の有機感光体を用い、現像剤が収容された現像器、クリーニング装置等が感光体とともに一体化された所謂プロセスユニットが開発され、現像剤あるいは感光体の寿命とともにユーザーが使用済みのプロセスユニットを廃棄し、新しいプロセスユニットと交換する方法が採用されている。そして、装置の小型化にともないプロセスユニットも極めて小さくなり、現像器中の現像剤収容部分の容積も非常に狭くなっている。また、長期間の保存による現像剤にかかる加重や、プロセスユニットになったため複写機への装着時に従来のトナーカートリッジのように簡単に振ることができないので、収容される現像剤にはかなり圧力がかかったままになり、輸送及び保持時の温度変化によって現像剤がブロッキングして現像器内に補給されなくなってしまうという問題点が発生している。

ところで、アクリル系樹脂とメラミン樹脂とを架橋した樹脂成分を用いて耐久性、耐環境性を向上させた樹脂被覆キャリアを使用しても、ある程度の成果をあげるものもあるが性能が安定せず、製造ロットによっては温度及び圧力のかかった状態において現像剤がブロッキングしてしまい、現像スリーブへのトナーの補給性の著しく低下させたり、たとえ補給されたとしても現像スリーブ上に正常な磁気ブラシが形成できない場合があった。

本発明は上述する点に鑑みてなされたものであり、本発明の目的はその耐久性、耐環境性に優れ安定した現像特性をしめし、容積の小さい容器に長期間保存されてもブロッキングを発生することなく安定した補給性能の得られる現像剤用キャリアを使用したプロセスユニットを提供することである。

(問題点を解決するための手段)

本発明によれば、有機溶剤に対する溶出樹脂の割合が樹脂全体当たり2乃至7%であるアクリル系樹脂とメラ

4

ミン樹脂とが架橋した被覆樹脂がコア材に被覆された現像剤用キャリアをプロセスユニットに用いることにより本発明の目的が達成される。

(作用)

本発明は現像剤用キャリアとして、テトラヒドロフランへの溶出樹脂の割合が一定範囲にあるアクリル系樹脂とメラミン樹脂とを架橋した樹脂成分をコア材に被覆した樹脂被覆キャリアをプロセスユニットに用いることを特徴とする。

アクリル系樹脂とメラミン樹脂との架橋反応は一般的に言ってアクリル樹脂の溶解した溶液とメラミン樹脂の溶解した溶液の混合して、この混合溶液をコア材の表面に均一にスプレーし、高温雰囲気下で溶剤の除去、乾燥、硬化反応を進行させることにより行われる。本発明者らは前述した問題点を解決するために更に検討を加えたところ、樹脂の使用比、硬化温度、硬化時間を制御しても製造ロット毎の不良キャリアの発生を充分に抑えることはできず、各ロット毎に製造されたキャリアから一部を採取し、未架橋のアクリル系重合体を溶解させる溶剤によってテトラヒドロフランの溶出樹脂の割合を測定し、溶出樹脂の割合が樹脂全体当たり2乃至7%のものを使用すると収容容積の狭い現像剤収容容器に高温下、長期間保存されてもブロッキングを発生することなく良好な補給性、穂立ち形成性及び流動性が得られることを見出したのである。

溶出樹脂の割合が上記範囲を越えるものは、ブロッキングを発生して現像剤収容部から現像器へ現像剤が落下しなかったり、また、たとえ補給されたとしてもスリーブ上で正常な磁気ブラシを形成できず、上記範囲よりも小さい場合は過度の架橋製造のために現像時にトナー帯電量が上昇しすぎて、画像濃度が低下する。

樹脂被覆キャリアの製造方法について説明すると、アクリル系樹脂とメラミン樹脂のそれぞれの樹脂溶液を作成する。

有機溶剤としては、アクリル系樹脂に対してはトルエン、キシレン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、トリクロロエタン等の単独或いは二種以上の混合溶剤が使用される。また、メラミン樹脂に対してはメチルエチルケトン、キシレン、*n*-ブタノール、メチルシクロヘキサン、等の単独或いは二種以上の混合溶剤が使用される。

本発明において使用されるアクリル系樹脂は未反応のヒドロキシ基を有するものであり、メラミン樹脂中のアルコキシ化メチロール基との比が1:1乃至1:10になるように使用する樹脂比を選択して上記溶剤中に溶解させる。

そして、両液を混合してコア材料表面に均一になるように被覆し、乾燥、焼き付けを行う。

硬化焼き付けする温度は100乃至300℃、特に150乃至200℃で反応させることが好ましく、また硬化時間は適宜

選択できるが30秒～2時間の間から好ましい時間を選択して焼き付けを行う。

本発明のプロセスユニット用のキャリアに使用されるコア材としては、酸化鉄、還元鉄、銅、フェライト、ニッケル、コバルト等やこれら亜鉛、アルミニウム等との合金などが挙げられるが、電気抵抗の環境及び経時変化が小さく、柔らかい穂の形成できるフェライト系粒子が好ましい。例えば、Zn系フェライト、Ni系フェライト、Cu系フェライト、Mn系フェライト、Ni-Zn系フェライト、Mn-Mg系フェライト、Cu-Mg系フェライト、Mn-Zn系フェライト、Mn-Cu-Zn系フェライト等が挙げられる。特に、Mn-Cu-Zn系フェライトが好ましい。これらコア材の粒径は10乃至200 $\mu$ m、好ましくは30乃至150 $\mu$ mのものが使用され、飽和磁化は35乃至70emu/g特に40乃至65emu/gのものが好ましく使用される。そして、コア材に前記アクリル系樹脂にメラミン樹脂が架橋した樹脂成分を被覆したキャリアの被覆樹脂の被覆量は適宜選択でき、生成されたキャリアの体積固有抵抗が一般に10<sup>6</sup>乃至10<sup>10</sup> $\Omega \cdot$ cm、好ましくは10<sup>7</sup>乃至10<sup>9</sup> $\Omega \cdot$ cm（印加電圧1000V時）になるように作製される。

そして、上記得られたキャリアはテトラヒドロフランによって、未架橋のアクリル系重合体を溶出させる。これによって、溶出樹脂の割合が樹脂全体当たり2乃至7%の範囲にないものは、被覆及び硬化反応で不適であったとして不良キャリアと判断できる。

上記キャリアと現像剤を構成するトナーとしては、キャリアとの帯電特性及び定着性を考慮して選択された粘着樹脂中に着色剤、電荷制御剤、必要に応じて磁性材料を分散させた粒径が5乃至30 $\mu$ mの樹脂粒子が使用される。

粘着樹脂としては、ポリスチレン等のビニル芳香族樹脂、アクリル系樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、石油樹脂、オレフィン樹脂等の一般の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂が作用される。

着色剤としては、一般にこの分野で使用されている従来公知の着色剤が使用できるが、特に、カーボンブラック、ランプブラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエローG、キノリンイエロー、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオチャングレッド、パーマネントレッド、ブリリアントカーミン3B、ブリリアントカーミン6B、デュボンオイルレッド、ピラズロンレッド、リゾールレッド、ローダミンBレーキ、レーキレッドC、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオクサレート等、またはC. I. Solvent Yellow60、C. I. Solvent Red27、C. I. Solvent Blue35等の油性染料などが例示される。これらの着色剤

は、一種または二種以上混合して用いられ。また、電荷制御剤もこの分野で使用されている従来公知の電荷制御剤が使用できるが、例えばニグロシンベース、オイルブラック、スピロンブラック等の油性染料や、ナフテン酸の金属塩や、脂肪酸金属石鹸、樹脂酸石鹸等を挙げることができる。

更に、トナー中に含有される他の添加剤としては、流動性向上剤、定着助剤としてのシリカ、アルミナ等や、オフセット防止剤として各種ワックス類が挙げられる。

また、前記キャリアと該トナーが混合された現像剤に外添剤を添加混合してもよく、これら外添剤としては研磨剤、流動性向上剤あるいはフィルミング防止剤等の従来よりこの分野で使用されている外添剤を挙げることができる。例えば、アルミナ、シリカ等の無機系微粉末やシリコン樹脂、アクリル系重合体、スチレン-アクリル系重合体、弗素樹脂等の重合体微粉末が挙げられる。

以上のようにして得られた現像剤を本発明のプロセスユニットに使用する。

以下、実験例によって本発明を更に詳細に説明する。尚、本発明がこれによって限定されるものではない。

#### (実験例)

コア材として、粒径80 $\mu$ mのフェライト粒子を用い、ヒドロキシル基含有アクリルスチレン樹脂溶液とメトキシメチル化メラミン樹脂溶液を混合してコア材に吹きつけ被覆、乾燥し、更に硬化させた後、解砕、分級して樹脂被覆キャリアを作成した。その際、硬化させる条件を下記の表に示す様に様々に変更した。

表 1

| サンプル | 硬化温度(℃) | 硬化時間(hrs) |
|------|---------|-----------|
| 1    | 150     | 2.5       |
| 2    | 150     | 2.0       |
| 3    | 150     | 1.5       |
| 4    | 165     | 1.2       |
| 5    | 150     | 1.0       |
| 6    | 150     | 0.5       |

また、サンプル7として、粒径120 $\mu$ mのフェライト粒子を用い、以上実施例5と同一条件にて樹脂被覆キャリアを作成した。

上記生成された樹脂被覆キャリアは各10gづつ秤量し、THFにて未反応の樹脂成分の溶出除去した。

そして、溶出前の被覆樹脂量(x)及び溶出後の被覆樹脂量(y)をそれぞれ測定した。

これにより溶出樹脂の割合(R)を以下の計算式によって算出した。

$$R(\%) = \frac{x - y}{x} \times 100$$

7

8

また、上記各キャリアについて長期保存性、高温ブロッキング性及び実写画像濃度について調査したところ以

下の表の結果をしめた。

表

—

1

| サンプル      | 1 | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    |
|-----------|---|------|------|------|------|------|------|
| R (%)     | 0 | 2.05 | 4.10 | 5.21 | 6.97 | 9.93 | 12.2 |
| 長期保存性     | ○ | ○    | ○    | ○    | △    | ×    | ×    |
| 高温ブロッキング性 | ○ | ○    | ○    | ○    | △    | ×    | ×    |
| 画像濃度      | × | △    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    |

図中

〔長期保存性〕

○…1年以上

△…3ヵ月～1年以内

×…3ヵ月以内

〔高温ブロッキング性〕

○…ブロッキングなし

△…指で押すとくずれる

×…指で押してもくずれない

〔画像濃度〕

○…1.2以上

△…1.0～1.2

×…1.0以下

実験例より、プロセスユニットに使用するキャリアの溶出樹脂の割合がブロッキング、長期保存性、画像特性に大きく影響を与えること、及び特定の溶出樹脂の割合のものが良好な結果を与えることがわかる。

(発明の効果)

本発明のプロセスユニットによれば、プロセスユニットの現像剤収容容器に収容される現像剤が現像剤収容容器中でブロッキングすることが防止でき、安定した画像形成が行える。また、耐久性、流動性に優れるため長期間高品質の画像が得られる。

フロントページの続き

- (56) 参考文献 特開 昭62-187863 (J P, A)  
 特開 昭60-60659 (J P, A)  
 特開 昭60-57352 (J P, A)  
 特開 昭62-262057 (J P, A)